

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

2 770 220

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

97 13809

(51) Int Cl⁶ : C 08 L 83/07, C 08 J 3/075, C 09 J 183/07, C 08 K 7/
22, A 43 B 7/32, 13/18

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.10.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.04.99 Bulletin 99/17.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : HOWE FABIENNE et PUSINERI
CHRISTIAN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

(54) COMPOSITION SILICONE RETICULABLE EN GEL ADHESIF ET AMORTISSEUR AVEC MICROSPHERES.

(57) Composition silicone réticulable par hydrosilylation en
gel adhésif et amortisseur, caractérisée en ce qu'elle
comprend:

- (I) - au moins un polyorganosiloxane POS (I)
- (II) - au moins un polyorganosiloxane POS (II)
- (III) - au moins un promoteur d'adhérence (III),
- (IV) - des microsphères creuses organiques,
- (V) - éventuellement au moins un polyorganosiloxane
POS (V) utile notamment comme diluant du POS (I),
- (VI) - et une quantité efficace de catalyseur d'hydrosily-
lation, de préférence de nature platinique.

FR 2 770 220 - A1

BEST AVAILABLE COPY



COMPOSITION SILICONE RETICULABLE EN GEL ADHESIF ET AMORTISSEUR AVEC MICROSPHERES

5 Le domaine de la présente invention est celui des compositions à base de polyorganosiloxanes (POS) aptes à réticuler par des réactions d'addition ou d'hydrosilylation, faisant intervenir des substituants hydrogènes et des radicaux éthyléniquement insaturés, c'est-à-dire des alcényles, en particulier du type vinyle. L'hydrosilylation est généralement catalysée par des composés métalliques, par exemple
10 de nature platinique.

La présente invention concerne plus précisément des compositions silicones réticulables par hydrosilylation à température ambiante ou à température plus élevée, en gel adhésif et amortisseur.

15 La présente invention a également pour objet les gels issus de la réticulation des susdites compositions.

L'invention vise enfin les systèmes précurseurs stockables de tels gels silicones.

Au sens de la présente invention, le terme gel silicone désigne un produit silicone réticulé caractérisé notamment par un taux de pénétration compris entre 50 et 500 dixièmes de mm (mesure par pénétromètre ASTM D 217).

20 L'utilisation des gels ou élastomères silicones dans les domaines de l'hygiène, du confort, de l'amortissement s'est largement répandue. Leur caractère non-toxique, le fait que ces produits ne puissent servir de substrats aux microorganismes, les possibilités de modulation de leurs caractéristiques viscoélastiques, leur stabilité vis-à-vis des désinfectants, etc., sont à l'origine de ces développements.

25 Ces gels ont aussi été utilisés pour la protection de matériels électroniques sensibles aux vibrations, aux chocs, à la température et de manière plus générale aux agressions physiques et chimiques de l'atmosphère ambiante.

Toutefois, les élastomères silicones présentaient à la base deux désavantages : leur prix et leur densité. L'utilisation de mousses silicones a constitué un moyen de
30 contourner ces limites et a nécessité la mise au point de formulations spécifiques. Un autre moyen a consisté à introduire des microsphères en verre dans des formulations existantes. L'introduction de microsphères permet d'abaisser la densité des matériaux. Ce type de microsphères est largement diffusé depuis les années 1970.

Ainsi, US-A-4 380 569, US-A-3 986 213 et FR-A- 2 487 191 décrivent la réalisation de prothèses, notamment mammaires, à partir d'une composition silicone précurseur de gel et de microsphères creuses rigides, par exemple des microsphères en verre.

5 Mais l'utilisation de microsphères rigides conduit, bien évidemment, à introduire une phase rigide dans une phase élastomérique et à en dégrader la capacité d'amortissement.

Pour remédier à ces défauts, on a proposé d'utiliser des microsphères élastomériques. Ces microsphères plus ou moins élastiques sont obtenues par expansion de microsphères expansibles contenant un liquide organique : voir par exemple US-A-3
10 615 972 et EP-A-486 080. Leurs parois sont en général à base de polymères d'acrylonitrile ou de copolymères acrylonitrile/chlorure de vinylidène.

L'incorporation de microsphères élastomériques expansées ou expansibles s'est développée à partir des années 1980 dans des applications qui vont des mastics, joints et gamitures, absorbeurs de chocs, de vibrations et de sons, aux prothèses, notamment
15 prothèses mammaires : DE-A-3 100 746, DE-A-3 210 094, US-A-5 202 362, JP-A-58 186677, EP-A-722 989, EP-A-733 672.

EP-A-186 493 décrit une composition précurseur d'élastomère silicone utile comme matériau absorbeur de sons et de vibrations, incorporant des microsphères creuses élastiques. La composition peut être du type bicomposant de polyaddition
20 réticulable à température ambiante, tel que le produit vendu sous la dénomination Toray CY52, et conduire à un élastomère ayant une pénétration d'environ 50 à 200 suivant la norme indiquée.

FR-A-2 665 706 propose un matériau compressible, injectable en couche mince, pour joint de calage, constitué d'un élastomère de polysiloxane réticulé dans lequel sont
25 dispersées des microsphères creuses en copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile. La composition comprend au moins une huile réactive de polysiloxane réticulable à froid et un catalyseur de réticulation, pour une composition de type RTV de polycondensation ou de polyaddition, à laquelle on peut encore adjoindre des charges.

US-A-3 865 759 propose en revanche une composition silicone réticulant en une mousse de faible densité mais de haute résistance à la compression. Elle est notamment
30 utilisée dans le domaine des gamitures injectées de chaussures de ski, la mise en œuvre consistant à injecter, puis à faire durcir, la composition dans la chaussure directement autour du pied. L'usage d'un catalyseur bien particulier, à base de carboxylate d'étain, permet d'atteindre un degré très élevé de réticulation et, en conséquence, une haute
35 résistance à la compression. La présence de microsphères permet de conférer au produit

réticulé son aspect de mousse et donc d'en diminuer la densité. Ces microsphères peuvent être en verre, en carbone, en résine phénolique, époxy, en silice, en résine chlorure de vinylidène, acrylonitrile ou en résine urée-formaldéhyde.

5 EP-A-681 814 concerne la fabrication de prothèses mammaires à partir d'une composition silicone de polyaddition classique à laquelle on peut ajouter des microsphères à titre de charge de remplissage.

10 US-A-4 451 584 concerne l'utilisation de compositions silicones chargées pour le moulage de parties du corps humain, notamment dans les domaines des prothèses dentaires et des prothèses orthopédiques. Les charges inorganiques classiques sont remplacées ici par des microsphères organiques expansibles afin de diminuer la densité de la composition et d'améliorer certaines caractéristiques spécifiques à cette application.

Enfin, US-A-5 246 973 décrit une composition précurseur d'élastomère-mousse silicone formée de 100 parties en poids d'une formule précurseur d'élastomère silicone réticulable par chauffage et de 0,1 à 30 parties en poids de microsphères creuses
15 expansibles par chauffage. La formule précurseur d'élastomère silicone est exemplifiée par les formules de polyaddition classiques comportant un diorganopolysiloxane ayant au moins 2 groupes alcényles par chaîne polymère, un organopolysiloxane ayant, par chaîne polymère, au moins 2 atomes d'hydrogène liés au silicium et un catalyseur à base d'un métal du groupe de platine.

20 Classiquement, l'incorporation de microsphères est connue d'une part pour alléger le matériau final tout en conservant les propriétés d'amortissement et d'autre part pour diminuer le prix de revient de ces matériaux.

Ces améliorations ne sont pas toujours suffisantes pour imposer les gels silicones dans le domaine général de l'amortissement où d'autres matériaux sont utilisés de façon
25 prépondérante, par exemple gels de polyuréthane dans le domaine de l'amortissement, par exemple pour les semelles de chaussures de sport.

La présente invention s'est donnée pour objectif d'améliorer encore les propriétés mécaniques des gels/élastomères silicones, et tout particulièrement la cohésion générale du matériau final.

30 Un autre objectif de l'invention est de fournir de tels gels capables de concurrencer les gels de polyuréthane dans le domaine de l'amortissement, notamment des semelles de chaussures de sport, et même présentant des propriétés mécaniques supérieures, notamment une meilleure résistance à la fatigue à l'écrasement.

La déposante s'est aperçue que l'on pouvait améliorer les propriétés mécaniques
35 des gels obtenus en combinant de manière synergique microsphères creuses élastiques

et un promoteur développant de l'adhérence entre les microsphères et la phase continue en élastomère silicone. On obtient ainsi de manière remarquable une grande cohésion entre la phase silicone et la phase dispersée, tout en conservant une forte adhérence du gel sur son support.

5 Par gel adhésif, on entend un gel développant un caractère adhésif interne vis-à-vis des microsphères et externe vis-à-vis d'un éventuel support.

Il s'est notamment avéré extrêmement profitable d'utiliser les compositions silicone décrites dans US-A-5 371 163 et EP-A-0 737 721, comprenant un polyorganosiloxane allongeur comme promoteur d'adhérence.

10 La présente invention a donc en premier chef pour objet une composition silicone réticulable par hydrosilylation en gel adhésif et amortisseur, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (I) – au moins un polyorganosiloxane POS (I) comportant :

Δ des motifs siloxyles terminaux de type $M = (R)_2 (F_{rh}) SiO_{1/2}$

15 avec :

* R identiques ou différents entre eux et correspondant à un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 et/ou aryle substitué ou non,

* F_{rh} correspondant à un genre de Fonction réactive d'hydrosilylation, hydrogène ou alcényle, le vinyle faisant partie des alcényles préférés,

20 Δ et des motifs siloxyles identiques ou différents de type $D = (R^1)_p (F_{rh})_q SiO_{2/2}$ dans lesquels F_{rh} est tel que défini supra, R^1 répond à la même définition que R, et $p = 1$ ou 2 , $q = 0$ ou 1 et $p + q = 2$,

- (II) – au moins un polyorganosiloxane POS (II) comprenant :

Δ des motifs siloxyles terminaux $M = (F_{rh})_s (R^2)_t SiO_{1/2}$

25 avec

* F_{rh} tel que défini ci-dessus,

* R^2 répondant à la même définition que R,

* $s = 0, 1, 2$ ou 3 et $t = 0, 1, 2$ ou 3 et $s + t = 3$

Δ des motifs siloxyles identiques ou différents $D = (F_{rh})_u (R^3)_v SiO_{2/2}$

30 avec

* F_{rh} tel que défini ci-dessus,

* R^3 répondant à la même définition que R,

* $u = 0, 1$ ou 2 , $v = 0, 1$ ou 2 et $u + v = 2$;

avec la condition selon laquelle au moins l'un des motifs D du POS (II) est porteur d'une Frh ($u = 1, v = 1$)

- (III) – au moins un promoteur d'adhérence (III),
- (IV) – des microsphères creuses organiques,
- (V) – éventuellement au moins un polyorganosiloxane POS (V) utile notamment comme diluant du POS (I) et comportant des motifs siloxyles terminaux $M = (R^6)_3 SiO_{1/2}$ et des motifs siloxyles $D = (R^7)_2 SiO_{2/2}$ avec R^6, R^7 identiques ou différents entre eux et répondant à la même définition que R,
- (VI) – et une quantité efficace de catalyseur d'hydrosilylation, de préférence de nature platinique.

La combinaison de microsphères et d'un promoteur d'adhérence au sens de la présente invention permet d'assurer, en liaison avec les autres composés présents, les propriétés recherchées, le caractère adhésif du gel permettant de garantir une grande cohésion entre les différentes phases après réticulation, à savoir microsphères/gel et gel/support.

Ces matériaux sont capables de développer des propriétés viscoélastiques. Cet état est propre à procurer des qualités d'amortissement idoines, qui permettent une absorption améliorée des chocs et des vibrations.

Les gels obtenus ont, en outre, l'avantage d'être stables, quelles que soient les conditions extérieures, notamment de température. En particulier, ils résistent bien aux basses températures, ces dernières n'affectant pas leur texture de gel.

Les microsphères (IV) sont de préférence des microsphères organiques expansibles comportant, comme cela est connu en soi, une paroi polymère renfermant un liquide ou un gaz. On provoque l'expansion de ces microsphères en les chauffant au delà du point de ramollissement du polymère et à une température suffisante pour vaporiser le liquide ou dilater convenablement le gaz, lequel peut être par exemple un alcane tel que isobutane ou isopentane. La paroi peut consister, comme cela est connu en soi, en polymères ou copolymères, par exemple préparés à partir de monomères chlorure de vinyle, chlorure de vinyldène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle ou styrène ou mélanges de polymères et/ou copolymères, par exemple notamment de copolymère acrylonitrile/méthacrylonitrile, copolymère acrylonitrile/chlorure de vinyldène. Voir notamment US-A-3 615 972.

On peut les incorporer dans la composition indifféremment à l'état expansé ou avant leur expansion, que l'on pourra induire, par chauffage approprié, lors de la réticulation du gel.

Il peut être avantageux que les microsphères soient traitées en surface comme cela est connu en soi, pour en favoriser la dispersion dans la composition ; il peut s'agir notamment de microsphères expansibles ou expansées présentant un revêtement inorganique, par exemple silice ou sels ou hydroxydes de métaux tels que Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni, Mn, comme cela est décrit par exemple dans EP-A-486 080, ou encore carbonates, par exemple carbonate de calcium.

A titre d'exemple préféré, on utilise les microsphères vendues sous la dénomination Dualite® par UCB-chemicals.

Avant leur expansion, les microsphères auront de préférence un diamètre compris entre 3 et 50 μm , plus particulièrement entre 5 et 30 μm .

On recherchera également un diamètre après expansion (in situ ou d'origine) compris notamment entre 10 et 150, en particulier entre 20 et 100 μm .

Ces microsphères seront présentes notamment à raison de 1 à 30 % en poids, de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de 2 à 4 %, en poids par rapport à la composition totale.

De préférence, les fonctions réactives d'hydrosilylation (Frh) du POS (I) sont d'un seul type, soit hydrogène, soit alcényle, sachant que parmi les alcényles, les vinyles sont celles qui sont le plus couramment retenues. De préférence, les Frh sont des alcényles, préférentiellement des vinyles. Ces fonctions réagissent très bien avec l'hydrogène selon un mécanisme d'addition.

Plus préférentiellement encore, le POS (I) ne présente pas de Frh au sein de sa chaîne, mais seulement à ses extrémités ($q = 0$ dans les motifs D).

Conformément au mode préféré de réalisation de l'invention, les POS (I) ont des Frh = Vi dans les motifs M et $q = 0$ dans les motifs D.

En variante toutefois, les Frh terminaux (motifs M) des POS (I) correspondent à l'hydrogène et $q = 0$ dans les motifs D.

En pratique, les POS (I) plus volontiers mis en œuvre sont des polydiméthylsiloxanes α,ω -(diméthylvinylsiloxyle) pour le mode préféré et α,ω -(diméthylhydrogénosiloxyle) pour la variante.

De tels POS (I) sont disponibles dans le commerce.

S'agissant du POS (II), il peut être assimilé au réticulant de la composition et comporte, de préférence, un seul type de Frh réparti, avantageusement, dans les chaînes et éventuellement aux extrémités de celles-ci (dans ce cas $u = 1$ ou 2 dans les motifs porteurs de Frh et $s \geq 1$, de préférence $s = 1$, dans les motifs M).

Dans le cadre du mode préféré de réalisation, les Frh du POS (II) sont l'hydrogène et on les trouve avantageusement à la fois dans les chaînes et à leurs extrémités.

Dans la variante, les Frh pendants et terminaux sont représentés par des vinyles (Vi).

5 On a, de préférence, deux types différents de motifs D dans les POS (II), mais il n'est pas exclu d'en avoir autant que le permettent les combinaisons u et v de la formule donnée supra pour les motifs D du POS (II).

A titre d'exemples de POS (II), on peut citer :

- le poly(diméthylsiloxyle) (siloxyméthylhydrogène) α,ω -(diméthylhydrogénosiloxyle)

10 D1 D2 M

pour le mode préféré :

- et le poly(diméthylsiloxyle) (méthylvinylsiloxyle) α,ω -(diméthylvinylsiloxyle)

D1 D2 M

pour la variante.

15 Ces POS (II) sont des produits commerciaux, et sont largement divulgués tant en ce qui concerne leurs structures que leurs synthèses dans la littérature technique.

Il est à noter que, avantageusement, les Frh de l'invention sont :

- soit Frh = Vi et son complémentaire Frh_c = H

- soit Frh = H et son complémentaire Frh_c = Vi.

20 Il est parfaitement envisageable que les Frh et les Frh_c soient répartis de manière hétérogène et aléatoire dans les POS (I) et les POS (II).

Mais préférentiellement, les Frh de chacun des POS (I) et (II) sont identiques entre elles au sein d'un même type de POS et les Frh du POS (I) sont différentes (complémentaires) de celles du POS (II).

25 En ce qui concerne le promoteur d'adhérence (III), le mode de réalisation préféré de l'invention prévoit d'utiliser au moins un composé de type (III-1) qui est un polyorganosiloxane ci-après appelé POS (III) et qualifié « d'allongeur », et présentant :

Δ des motifs siloxyles terminaux M = (Frh)_w (R⁴)_x SiO_{1/2}

avec

- * Frh tel que défini ci-dessus,
- * R⁴ répondant à la même définition que R,
- * w = 1, 2 ou 3, x = 0 ou 2 et w + x = 3 ;

les Frh de ce POS (III) étant choisis de telle sorte :

- qu'ils réagissent au moins avec les Frh des motifs M terminaux du POS (I)

- que le ratio :

$$r_1 = \frac{\text{nombre de Frh du POS (III)}}{\text{nombre de Frh du POS (II) + (III)}} \times 100$$

5 soit inférieur à ou égal à 95 %, notamment inférieur à 80 %, de préférence compris entre 0,5 et 50 % et plus préférentiellement encore compris entre 1 et 20 %

- et que le ratio molaire :

10

$$r_2 = \frac{\text{Frh du POS (II) et du POS (III)}}{\text{Frh du POS (I)}}$$

soit inférieur ou égal à 0,9, notamment à 0,8, de préférence compris entre 0,1 et 0,8, préférentiellement entre 0,3 et 0,7.

15

Δ des motifs siloxyles D = $(R^5)_2 \text{SiO}_{2/2}$

avec

* R^5 répondant à la même définition que R.

20

Les Frh d'extrémités du POS (III) allongeur sont, de préférence, choisies de telle sorte qu'elles réagissent de manière privilégiée avec les Frh du POS (I). A cette fin, il est donc souhaitable, sans que cela soit limitatif, que ces Frh du POS (III) ne soient que d'un seul type et complémentaires de celles du POS (I). En conséquence, ces Frh sont généralement et avantageusement de même nature que celles du POS (II) réticulant.

Dans le mode préféré de réalisation, les Frh du POS (III) sont représentées par l'hydrogène, tandis qu'elles correspondent au vinyle dans la variante.

25

Dans le mode préféré, Le POS (III) ne présente avantageusement des Frh que sur ces motifs siloxyles M terminaux. Il est, de préférence, de viscosité beaucoup plus faible que le POS (I), par exemple de l'ordre de celle du POS (II).

Conformément au mode préféré, les ratio sont plus précisément :

$$r_1 = \frac{\text{SiH du POS (III)}}{\text{SiH du POS (II) + (III)}} \times 100$$

$$r_2 = \frac{\text{SiH des POS II + III}}{\text{Vi du POS I}}$$

Les Frh du réticulant (II) et de l'allongeur (III) d'une part, et, d'autre part, les Frh complémentaires du POS (I) structurant, sont celles qui sont susceptibles de réagir ensemble pour former un réseau de réticulation et un gel conforme à l'invention.

Comme exemple pratique de POS (III), on peut mentionner :

- le poly(diméthylsiloxyl) α,ω -(diméthylhydrogénosiloxyl) pour le mode préféré de réalisation,
- le poly(diméthylsiloxyl) α,ω -(diméthylvinylsiloxyl) pour la variante à ce mode préféré.

La structure et le mode de préparation de POS (III) susceptible d'être mis en œuvre dans la composition de l'invention, sont en outre largement illustrés par la littérature technique antérieure.

Lorsque, conformément au mode de réalisation préféré de l'invention, on choisit comme composé (III) un composé de type (III-1), à savoir un POS (III), on préfère que les proportions de Frh et Frh_c présentes dans chacun des POS (I) à (III) de la composition soient :

- POS (I) : Frh = Vi et/ou H, présent à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 1 % en poids ;
- POS (II) : Frh = H et/ou Vi, présent à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 1,5 % en poids ;
- POS (III) : Frh = H et/ou Vi présent à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 1 % en poids.

En variante, le promoteur d'adhérence (III) peut être de type (III-2) et comporter :

- l'un au moins des composés (III-2-1) et (III-2-2) suivants :

(III-2-1) au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C₂ - C₆,

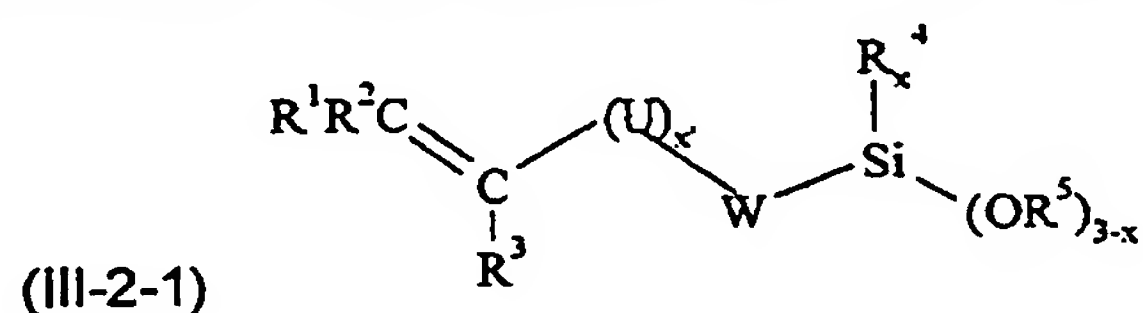
(III-2-2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,

- avec éventuellement en plus :

(III-2-3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$.

5 M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg.

De manière préférée, l'organosilane éventuellement alcoxylé (III-2-1) est plus particulièrement sélectionné parmi les produits de formule générale suivante :



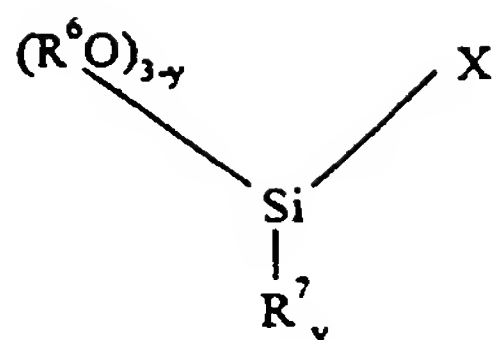
10 dans laquelle :

- R^1, R^2, R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en $C_1 - C_3$,
- 15 - U est un alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$, ou un groupement divalent de formule $-CO-O-alkylène-$ où le reste alkylène a la définition donnée supra et la valence libre de droite (en gras) est reliée au Si via W,
- W est un lien valenciel,
- R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en $C_1 - C_4$ linéaire ou ramifié,
- 20 - $x' = 0$ ou 1,
- $x = 0$ à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

25 Sans que cela soit limitatif, il peut être considéré que le vinyltriméthoxysilane ou le γ -(meth)acryloxypropyltriméthoxysilane est un composé (III-2-1) particulièrement approprié.

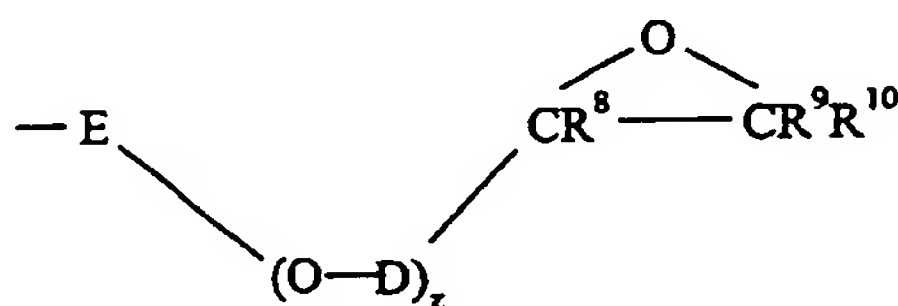
S'agissant du composé organosilicié (III-2-2), il est prévu de préférence de le choisir :

- soit parmi les produits (III-2-2a) répondant à la formule générale suivante :



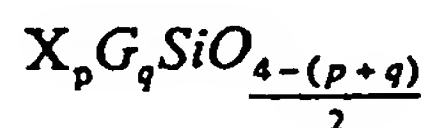
dans laquelle :

- R^6 est un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1 - \text{C}_4$,
- R^7 est un radical alkyle linéaire ou ramifié,
- y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,
- X est :



avec

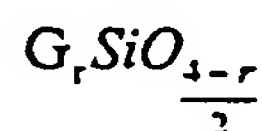
- Δ E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_4$ linéaires ou ramifiés,
 - Δ z qui est égal à 0 ou 1,
 - Δ R^8 , R^9 , R^{10} qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-C}_4$, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,
 - Δ R^8 et R^9 ou R^{10} pouvant alternativement constituer ensemble et avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
- soit parmi les produits (III-2-2b) constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant :
- (i) au moins un motif siloxyle de formule : (III-2-2b₁)



dans laquelle :

- X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (III-2-2a)
- G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,
- p = 1 ou 2,
- q = 0, 1 ou 2,
- p + q = 1, 2 ou 3,

et (2i) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule : (III-2-2b₂)



dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés (III-2-2) sont préférentiellement des époxyalcoxymonosilanes (III-2-2a).

A titre d'exemple de tels composés (III-2-2a) on peut citer :

- le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
- ou le 3,4-époxy cyclohexyléthyltriméthoxysilane.

En ce qui concerne le composé (III-2-3), il peut consister dans, ou comprendre, un chélate métallique. Le métal M choisi peut comporter ainsi un ou plusieurs ligands tels que ceux dérivés notamment d'une β-dicétone, comme par exemple l'acétylacétone. Le composé (III-2-3) peut consister encore dans, ou comprendre, un alcoxyde métallique ayant la formule M(OJ)_n définie supra où les radicaux alcoxy sont par exemple les radicaux n-propoxy et n-butoxy. A noter que, dans cette formule, un ou plusieurs radicaux alcoxy OJ peuvent être remplacés par un ou plusieurs ligands constitutifs d'un chélate, comme par exemple un ligand acétylacétonate.

Les composés (III-2-3) préférés sont ceux dans lesquels le métal M est choisi dans la liste suivante : Ti, Zr, Ge, Mn, Al.

On précisera que le titane est plus particulièrement préféré.

Des exemples concrets de composés (III-2-3) qui conviennent bien sont ceux dans la structure desquels le métal M est choisi dans la liste : Ti, Zr, Ge, Mn, et Al et est associé :

- s'agissant d'un chélate : à des ligands de type acétylacétonate
- s'agissant d'un alcoxyde : à des radicaux n-propoxy ou n-butoxy.

Conformément à l'invention, le promoteur d'adhérence de type (III-2) pourra être formé de :

- (III-2-1) seul
- (III-2-2) seul
- (III-2-1) + (III-2-2)

selon deux modalités préférées :

- (III-2-1) + (III-2-3)
- (III-2-2) + (III-2-3)

et enfin selon la modalité la plus préférée : (III-2-1) + (III-2-2) + (III-2-3).

Selon l'invention, une combinaison avantageuse pour former le promoteur d'adhérence (III-2) est la suivante :

vinyltriméthoxysilane (VTMS) / 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)/titanate de butyle.

Lorsqu'on utilise (III-2-1) + (III-2-2), les proportions entre (III-2-1) et (III-2-2), exprimées en pourcentage en poids par rapport au total des deux, sont :

(III-2-1) : notamment de 5 à 95 %, de préférence de 30 à 70 %

(III-2-2) : notamment de 95 à 5 %, de préférence de 70 à 30 %.

Lorsqu'on utilise (III-2-1) + (III-2-3) ou (III-2-2) + (III-2-3), les proportions pondérales de (III-2-3) par rapport au total (III-2-1) ou (III-2-2) + (III-2-3) sont notamment de 5 à 25 %, de préférence de 8 à 18 %.

Sur le plan quantitatif, lorsqu'on utilise (III-2-1) + (III-2-2) + (III-2-3), il peut être précisé que les proportions pondérales entre (III-2-1), (III-2-2) et (III-2-3), exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

(III-2-1) \geq 10, de préférence compris entre 15 et 70 et plus préférentiellement encore entre 25 et 65,

(III-2-2) \leq 90, de préférence compris entre 70 et 15 et plus préférentiellement encore entre 65 et 25,

(III-2-3) ≥ 1 , de préférence compris entre 5 et 25 et plus préférentiellement encore entre 8 et 18,

étant entendu que la somme de ces proportions en (III-2-1), (III-2-2), (III-2-3) est égale à 100 %.

5 Avantageusement, le promoteur d'adhérence (III-2) est présent à raison de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 5 et plus préférentiellement encore de 1 à 4 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, non compris les microsphères.

 Selon une disposition facultative mais néanmoins avantageuse de l'invention, le POS (I) est dilué à l'aide d'un POS (V) comportant des motifs M et D, dans lesquels les
10 substituants R^6 et R^7 sont, de préférence, de même nature que les substituants R et R^1 du POS (I). De manière plus préférée encore, $R^6 = R^7 = R = R^1 = CH_3$.

 Ce POS (V) est, par exemple, constitué par une huile polydiméthylsiloxane α,ω -(triméthylsiloxy).

 Ce genre de POS est parfaitement disponible dans le commerce. Le choix du
15 diluant POS (V) se fait naturellement en fonction de la nature du POS (I), et, de préférence le POS (V) aura une viscosité moindre que celle du POS (I). Ainsi, conformément à une caractéristique préférée de l'invention, la composition comporte au moins un POS (V) de structure essentiellement linéaire et de viscosité dynamique moins élevée que celle du POS (I), de préférence au moins 20 fois moins élevée, et plus
20 préférentiellement encore 5 fois moins élevée que celle du POS (I).

 De préférence, le diluant POS (V) a des motifs M et D comportant respectivement des $R^6 = R^7 = CH_3$, à hauteur d'environ au plus 20 % en mole du motifs M et au moins 80 % en mole de motifs D.

 De préférence encore, le diluant POS (V) est présent dans une quantité comprise
25 entre 10 et 90 % en poids, en particulier entre 40 et 80 %, par rapport au mélange POS (I) + POS (V).

 Le catalyseur (VI) est, de préférence, un complexe organométallique du platine ou bien encore l'un des catalyseurs à base de platine traditionnellement mis en œuvre pour la catalyse de réactions d'hydrosilylation entre des restes SiH et des restes SiVi. A
30 titre d'exemples, on peut citer le noir de platine, l'acide chloroplatinique, un acide chloroplatinique modifié par un alcool, un complexe de l'acide chloroplatinique avec une oléfine, un aldéhyde, un vinylsiloxane ou un alcool acétylénique, entre autres. Le brevet US-A-2 823 218 divulgue un catalyseur d'hydrosilylation du type acide chloroplatinique et le brevet US-A-3 419 593 est relatif à des catalyseurs formés par des complexes d'acide
35 chloroplatinique et d'organosilicone du type vinylsiloxane. Des complexes de platine et

d'hydrocarbures utiles comme catalyseur d'hydrosilylation sont divulgués par les brevets US-A-3 159 601 et 3 159 662. Le brevet US-A-3 723 497 décrit un acétylacétonate de platine et le brevet US-A-3 220 972 a pour objet des catalyseurs à base d'alcoolate de platine.

5 Concernant les quantités catalytiquement efficaces à mettre en œuvre, il va de soi que l'homme du métier du domaine considéré est parfaitement à même de déterminer la quantité optimale de catalyseur pour promouvoir la réticulation. Cette quantité dépend notamment de la nature du catalyseur et des POS en cause. Pour fixer les idées, on peut indiquer qu'elle sera notamment comprise entre 0,1 et 40 ppm (e.g. 30 ppm) pour 100
10 parties en poids de POS (I).

Suivant d'autres caractéristiques intéressantes, les POS (I), (II), (V) et (III) lorsqu'il est choisi, ont avantageusement une structure sensiblement linéaire.

La viscosité des POS de la composition selon l'invention constitue également un paramètre à prendre en considération, notamment au regard de la facilité de manipulation
15 de cette composition et des propriétés viscoélastiques du gel susceptible d'être obtenu par réticulation de cette composition.

A cet égard et conformément à une disposition avantageuse de l'invention, le POS (I) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 500 000 m.Pa.s, de préférence comprise entre 1000 et 200 000 mPa.s ;

20 et/ou, le POS (II) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 100 000 m.Pa.s, de préférence à 1000 mPa.s et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 400 mPa.s ;

et/ou lorsqu'il est présent, le POS (III) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 100 000 mPa.s, de préférence à 1000 mPa.s et
25 plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 100 mPa.s.

En pratique, une composition selon le mode préféré de réalisation de l'invention peut être celle caractérisée en ce que :

- le POS (I) comprend des motifs M, à hauteur de 0,1 à 1 % molaire, dans lesquels $R = CH_3$, $Frh = \text{vinyle}$ ainsi que des motifs D, à hauteur de 99 à 99,9
30 % molaire, dans lesquels $R^1 = CH_3$, $p = 2$ et $q = 0$;
- le POS (II) comprend des motifs M, à hauteur de 1 à 6 % molaire, dans lesquels $Frh = H$, $R^2 = CH_3$, $s = 1$ et $t = 2$, et des motifs D, à hauteur de 10 à 50 % molaire, dans lesquels $R^3 = CH_3$, $Frh = H$, $u = 1$ et $v = 1$;

- le POS (III) comprend des motifs M, à hauteur de 8 à 20 % molaire, dans lesquels $Frh = H$, $R^4 = CH_3$, $w = 1$ et $x = 2$, et des motifs D, à hauteur de 80 à 92 % molaire, dans lesquels $R^5 = CH_3$;

et en ce qu'il est prévu

- 5 - des microsphères telles que décrites supra ;
- un diluant POS (V) dont les motifs M et D comportent respectivement des $R^6 = R^7 = CH_3$ et sont présents à hauteur d'environ au plus 10 % en mole de motifs M et au moins 90 % en mole de motifs D, le diluant (V) étant, de préférence, présent dans une quantité comprise entre 10 et 90 % en poids, de préférence
- 10 entre 40 et 80 % poids, par rapport au mélange POS (I) + (V).

La composition silicone selon l'invention peut en outre comprendre au moins un ralentisseur de la réaction d'addition ou inhibiteur de réticulation choisi parmi les composés suivants :

- 15 - polyorganosiloxanes substitués par au moins un alcényle pouvant se présenter éventuellement sous forme cyclique, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- 20 - les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (voir FR-A-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle,

- R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R'' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ; les radicaux R' , R'' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant
- 30 éventuellement former un cycle ;

le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R' et R'' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- 35 - l'éthynyl-1-cyclohexanol-1 ;

- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-2 butyne-3 ol-2 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 1000 ppm par rapport au poids total des POS (I) et (II).

La présence de tels composés peut être utile lorsque l'on utilise des microsphères expansables. Il peut être en effet judicieux d'ajuster la réticulation à chaud de l'élastomère afin de laisser le temps aux microsphères de s'expanser.

De manière connue en soi, la composition élastomère silicone peut encore être additionnée de divers additifs classiques comme par exemple des charges ou des colorants.

Pour améliorer la stabilité au stockage des compositions selon l'invention et pour fournir aux utilisateurs une forme commerciale aisément manipulable, il est prévu un système à au moins deux composants A et B comportant les composés (I) à (III) et éventuellement (V) ainsi que le catalyseur (VI) des compositions telles que définies ci-dessus, chacun de ces deux composants A et B étant exempt de mélange de (I) + (II) et/ou (III) avec du catalyseur (VI). Ledit catalyseur (VI) est, de préférence, exclusivement contenu dans l'un des composants A ou B du système.

Les microsphères (IV) peuvent être présentes dans l'une ou les deux parties A et B. On peut aussi les ajouter après mélange des parties A et B ensemble.

Pour simplifier l'utilisation, il est préférable de proposer un système bi-composant dont les proportions A : B sont comprises entre 100 : 2 à 10 et 2 à 10 : 100 parties en poids environ.

S'agissant de la préparation du gel, on peut préciser que la réticulation de la composition en gel intervient à la température ambiante ou après chauffage à des températures comprises entre 80 et 180° C par exemple. Dans ce contexte, les durées de réticulation nécessaires sont, par exemple, comprises entre quelques min et 1 heure 30 min.

Ces conditions sont de manière générale compatibles avec l'utilisation de microsphères expansables in situ. Toutefois, en fonction des caractéristiques des

microsphères et de la composition silicone, l'on pourra choisir une température et une durée de chauffage compatibles avec une expansion convenable des microsphères avant le durcissement du silicone. De manière préférée, les conditions opératoires peuvent être : chauffage entre 80 et 180° C, en particulier entre 100 et 160° C, pendant
5 de 1 à 5 minutes, en particulier de 1 à 3 minutes.

Le gel adhésif réticulé obtenu à partir de la composition décrite ci-dessus et les produits conformés ainsi produits forment des objets à part entière de la présente invention.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation du système ou du gel, pour la réalisation
10 de prothèses, e.g. prothèses mammaires externes, de garnitures de matelas, coussins, sièges et analogues, de semelles ou inserts pour chaussures.

La présente invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide de modes de réalisation non limitatifs.

15 **EXEMPLE :**

1) Liste des matières premières utilisées :

a) partie A :

POS I : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes
par un motif $(CH_3)_2 SiSiO_{0.5}$ de viscosité 60 000 mPa.s et contenant environ 0,003
20 fonction vinyle dans 100 g d'huile, soit environ 0,08 % en poids de fonction vinyle.

POS V (diluant du POS I) : huile polydiméthylsiloxane α,ω -triméthylsiloxyl, de viscosité 100 mPa.s

Ingédient VI : platine zéro complexé par du divinyltétraméthylsiloxane : on engage une solution dans le divinyltétraméthylsiloxane d'un complexe du platine à
25 environ 11 % en poids de platine zéro ligandé par du divinyltétraméthylsiloxane : les quantités de ce catalyseur sont exprimées en ppm de Pt métal apporté par la solution.

b) partie B :

POS I : voir partie A

POS V : voir partie A

30 POS III (allongueur) : huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités des chaînes par un motif $(CH_3)_2 HSiO_{0.5}$, ayant une viscosité de 20 mPa.s et contenant environ 0,2 fonction SiH dans 100 g d'huile, soit environ 0,2 % en poids de H.

POS II (réticulant) : huile poly(diméthyl) (hydrogénométhyl)siloxane bloquée à
35 chacune des extrémités des chaînes par un motif $(CH_3)_2 HSiO_{0.5}$, ayant une

viscosité de 300 mPa.s et contenant environ 0,17 fonction SiH dans 100 g d'huile, soit environ 0,17 % en poids de H.

c) Microsphères (IV) : distribuées par la Société UCB-Chemicals, sous le nom de Microsphères Organiques « DUALITE ». Ces microsphères ont typiquement les caractéristiques suivantes :

- densité : 0,13 kg/l
- dimensions : de 25 à 70 µm
- nature : polyacrylonitrile, chlorure de polyvinylidène
- parois : 0,2 µm

Ces microsphères sont en plus recouvertes d'une couche de carbonate de calcium qui évite les possibilités de réagglomération.

2) Constitution de la composition sous forme bicomposante testée :

	<u>PARTIE A</u>	<u>PARTIE B</u>
POS I	50 *	49,1
POS V	50	50,0
POS II	-	0,855
POS III	-	0,045
Cata VI	30 ppm Pt	-
(* parties en poids)		

La réticulation de la composition s'effectue après mélange des 2 parties A et B dans un rapport 50/50 en poids.

$$\bullet r_1 = \frac{\text{nb de fonction SiH du POS III}}{\text{nb de fonction SiH des POS II + III}} \times 100$$

$$= \frac{0,000045}{0,000775} \times 100 = 5,8 \%$$

$$\bullet r_2 = \frac{\text{nb de fonction SiH des POS II + III}}{\text{nb de fonction Vi du POS I}}$$

$$= \frac{0,000775}{0,00149} = 0,52$$

3) Préparation de compositions

a) Composition 1 :

- 500 g de partie A (densité : 1,1) sont placés dans un récipient hémisphérique, en inox ; à l'aide d'un agitateur hémisphérique, non raclant, tournant à une vitesse de 30 tr/min, on introduit, en 5 min, 59 g de microsphères. L'agitation est maintenue pendant 10 min à 25°C.
- l'opération est reproduite avec la partie B
- on mélange ensuite 250 g de chacune des deux parties A et B chargées, c'est-à-dire contenant 50 %, en volume, de microsphères. La réticulation est : 24 h à 25° C.

b) Composition 2 :

On procède comme précédemment, mais en diluant les parties A et B avec 1 partie de POS (V) pour 1 partie de partie A, respectivement B (parties en poids).

4) Résultats :

Des essais comparatifs ont été réalisés avec les compositions 1 et 2 et à titre de témoin des compositions équivalentes mais sans microsphères.

On a mesuré les viscosités des différentes parties A et B sans et avec microsphères ainsi que les modules élastiques (G') et visqueux (G'') des mélanges A + B sans et avec microsphères.

Les modules ont été déterminés à l'aide d'un rhéomètre dynamique (Carri-med CSL-100) dans les conditions suivantes :

- mode de mesure : oscillation et contrainte imposée
- contrainte imposée : 500 N/m²
- fréquences : 0,1 à 10 Hz
- géométrie de la mesure : cône/plan ; diamètre = 2 cm, angle = 1°

La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon les indications de la norme AFNOR NFT 76 106 de mai 1982.

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
	Partie A	50,00	44,72	25,00	22,36
	Microsphères	-	2,95	-	2,95
	Diluant POS V	-	-	25,00	22,36
	Viscosité mPa.s	6400	180000	1100	76000
	Partie B	50,00	44,72	25,00	22,36
	Microsphères	-	2,95	-	2,95
	Diluant POS V	-	-	25,00	22,36
	Viscosité mPa.s	6300	170000	1000	67000
	Densité	0,982	0,58	0,973	0,58
Mélanges	Module Elastique	2000	21000	270	10500
50/50	G' N/m ²				
A + B	Module Visqueux	1100	9000	130	4150
	G" N/m ²				

REVENDICATIONS

1. Composition silicone réticulable par hydrosilylation en gel adhésif et amortisseur, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 5 - (I) – au moins un polyorganosiloxane POS (I) comportant :
- Δ des motifs siloxyles terminaux de type $M = (R)_2 (Frh) SiO_{1/2}$
avec :
- * R identiques ou différents entre eux et correspondant à un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6 et/ou aryle substitué ou non,
 - 10 * Frh correspondant à au moins un genre de Fonction réactive d'hydrosilylation, hydrogène ou alcényle, le vinyle faisant partie des alcényles préférés,
- Δ et des motifs siloxyles identiques ou différents de type $D = (R^1)_p (Frh)_q SiO_{2/2}$
dans lesquels Frh est tel que défini supra, R^1 répond à la même définition que R,
et $p = 1$ ou 2 , $q = 0$ ou 1 et $p + q = 2$,
- 15 - (II) – au moins un polyorganosiloxane POS (II) comprenant :
- Δ des motifs siloxyles terminaux $M = (Frh)_s (R^2)_t SiO_{1/2}$
avec
- * Frh tel que défini ci-dessus,
 - * R^2 répondant à la même définition que R,
 - 20 * $s = 0, 1, 2$ ou 3 et $t = 0, 1, 2$ ou 3 et $s + t = 3$
- Δ des motifs siloxyles identiques ou différents $D = (Frh)_u (R^3)_v SiO_{2/2}$
avec
- * Frh tel que défini ci-dessus,
 - * R^3 répondant à la même définition que R,
 - 25 * $u = 0, 1$ ou 2 , $v = 0, 1$ ou 2 et $u + v = 2$;
- avec la condition selon laquelle au moins l'un des motifs D du POS (II) est porteur d'une Frh ($u = 1, v = 1$)
- (III) – au moins un promoteur d'adhérence (III),
 - (IV) – des microsphères creuses organiques,
 - 30 - (V) – éventuellement au moins un polyorganosiloxane POS (V) utile notamment comme diluant du POS (I) et comportant des motifs siloxyles terminaux $M = (R^6)_3 SiO_{1/2}$ et des motifs siloxyles $D = (R^7)_2 SiO_{2/2}$ avec R^6, R^7 identiques ou différents entre eux et répondant à la même définition que R,

- (VI) – et une quantité efficace de catalyseur d'hydrosilylation, de préférence de nature platinique.

5 2. Composition silicone selon la revendication 1, caractérisée en ce que, comme promoteur d'adhérence (III), la composition comprend au moins un polyorganosiloxane allongeur POS (III) présentant :

Δ des motifs siloxyles terminaux M = (Frh)_w(R⁴)_x SiO_{1/2}

avec

- * Frh tel que défini ci-dessus,
- 10 * R⁴ répondant à la même définition que R,
- * w = 1, 2 ou 3, x = 0, 1 ou 2 et w + x = 3 ;

les Frh de ce POS (III) étant choisis de telle sorte :

- qu'ils réagissent au moins avec les Frh des motifs M terminaux du POS (I)
- que le ratio :

$$r_1 = \frac{\text{nombre de Frh du POS (III)}}{\text{nombre de Frh du POS (II) + (III)}} \times 100$$

15

soit inférieur ou égal à 95 %, notamment inférieur à 80 %, de préférence compris entre 0,5 et 50 % et plus préférentiellement encore compris entre 1 et 20 %.

- et que le ratio

20

$$r_2 = \frac{\text{nombre de Frh du POS (II) et du POS (III)}}{\text{nombre de Frh du POS (I)}}$$

25

soit inférieur ou égal à 0,9, notamment à 0,8 et de préférence compris entre 0,1 et 0,8 et plus préférentiellement encore entre 0,3 et 0,7

Δ des motifs siloxyles D = (R⁵)₂ SiO_{2/2}

avec

- * R⁵ répondant à la même définition que R.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence (III) et de type (III-2) et comporte :

- l'un au moins des composés (III-2-1) et (III-2-2) suivants :

5 (III-2-1) au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 .

(III-2-2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,

- avec éventuellement en plus :

10 (III-2-3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxide métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_8 ,

M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg.

15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les Frh de chacun des POS (I), (II), et lorsqu'il est présent, POS (III) sont identiques entre elles au sein d'un même type de POS et en ce que les Frh du POS (I) sont complémentaires de celles du POS (II) et, lorsqu'il est présent, du POS (III) .

20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que :

- le POS (I) comprend des Frh correspondant à des vinyles et de préférence des motifs D dans lesquels $q = 0$,
- le POS (II) comprend des Frh correspondant à l'hydrogène,
- le POS (III), lorsqu'il est présent, comprend des Frh correspondant à l'hydrogène.

25 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le POS (I) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 500 000 m.Pa.s, de préférence comprise entre 1000 et 200 000 m.Pa.s ;
30 et/ou le POS (II) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 100 000 m.Pa.s, de préférence à 1000 m.Pa.s et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 400 m.Pa.s .

7. Composition selon l'une des revendications 1, 2 et 4 à 6, dans laquelle le promoteur d'adhérence (III) est un POS (III) qui est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 100 000 m.Pa.s, de préférence à 1000 m.Pa.s et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 100 m.Pa.s.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un POS (V), de structure essentiellement linéaire et de viscosité dynamique moins élevée que celle du POS (I).

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que :

- le POS (I) comprend des motifs M, à hauteur de 0,1 à 1 % poids, dans lesquels $R = CH_3$, Frh = vinyle ainsi que des motifs D, à hauteur de 99 à 99,9 % molaire, dans lesquels $R^1 = CH_3$, $p = 2$ et $q = 0$;
- le POS (II) comprend des motifs M, à hauteur de 1 à 6 % molaire, dans lesquels Frh = H, $R^2 = CH_3$, $s = 1$ et $t = 2$, et des motifs D, à hauteur de 10 à 50 % molaire, dans lesquels $R^3 = CH_3$, Frh = H, $u = 1$ et $v = 1$;

15

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend comme promoteur d'adhérence un POS (III) qui comprend des motifs M, à hauteur de 8 à 20 % molaire, dans lesquels Frh = H, $R^4 = CH_3$, $w = 1$ et $x = 2$, et des motifs D, à hauteur de 80 à 92 % molaire, dans lesquels $R^5 = CH_3$.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le diluant POS (V) a des motifs M et D comportant respectivement des $R^6 = R^7 = CH_3$, présents à hauteur d'environ au plus 20 % en mole de motifs M et au moins 80 % en mole de motifs D, le diluant (V) étant, de préférence, présent dans une quantité comprise entre 10 et 90 % en poids, de préférence entre 40 et 80 % poids, par rapport au mélange POS (I) + (V).

25

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que les microsphères ont une paroi consistant en polymères ou copolymères préparés à partir des monomères chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, ou styrène, ou de mélanges de polymères et/ou de copolymères.

35

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les microsphères ont un diamètre après expansion compris entre 10 et 150, en particulier entre 20 et 100 μm .

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que les microsphères sont présentes à raison de 1 à 30 % en poids, de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de 2 à 4 % en poids, par rapport à la composition totale.

10 15. Système à au moins deux composants A et B comportant les composés (I) et (III) et éventuellement (V) et le catalyseur (VI) de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, chacun de ces deux composants A et B étant exempt de mélange de (I) + (II) et/ou (III) avec du catalyseur, ce dernier étant, de préférence, exclusivement contenu dans l'un des composants A ou B du système.

15 16. Gel adhésif réticulé obtenu à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou du système selon la revendication 16.

20 17. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, du système selon la revendication 15 ou du gel selon la revendication 16, pour la réalisation de prothèses, e.g. prothèses mammaires externes, de garnitures de matelas, coussins, sièges et analogues, de semelles ou inserts pour chaussures.

25

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2770220

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 549658
FR 9713809

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 771 842 A (WACKER) 7 mai 1997 * page 2 - page 3 * * colonne 9, ligne 17 - ligne 18 * * colonne 9, ligne 39 - ligne 43 *	1-16
Y	---	17
Y,D	EP 0 737 721 A (RHONE-POULENC) 16 octobre 1996 * revendication 1 *	17
X,D	EP 0 553 843 A (DOW CORNING TORAY) 4 août 1993 * revendication 1 *	1,2,4-7, 9,10, 12-16
X,D	EP 0 722 989 A (DOW CORNING) 24 juillet 1996 * page 5, ligne 27 - ligne 28 *	1,2,4-7, 9,10, 14-16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 juillet 1998		Lentz, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.A2 (P04C13)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.